

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **86108511.6**

22 Anmeldetag: **23.06.86**

51 Int. Cl.⁴: **C 09 D 3/72**
C 09 D 3/80, C 08 G 18/62
C 08 F 220/28

30 Priorität: **03.07.85 DE 3523702**
31.01.86 DE 3602890

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Höhlein, Peter, Dr.**
Windmühlenweg 3e
D-4152 Kempen 3(DE)

72 Erfinder: **Schönfelder, Manfred, Dr.**
Höhenstrasse 126
D-5090 Leverkusen 3(DE)

54 **Bindemittelkombinationen für die Kunststofflackierung.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Oberflächen auf Metall und Kunststoff, die durch Kombination von OH-funktionellen Polyacrylatharzen und Polyisocyanaten zu Beschichtungen ausgehärtet werden können, die neben hervorragender Filmoptik und Chemikalienfestigkeit ein so hohes Elastizitätsniveau aufweisen, das ihren Einsatz z.B. u.a. im Automobilsektor an Teilen ermöglicht, die einer hohen Stoß- und Biegebeanspruchung ausgesetzt sind.

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Eck/li-c

10

Bindemittelkombinationen für die Kunststofflackierung

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Überzügen auf Oberflächen auf Metall und Kunststoff,
die durch Kombination von OH-funktionellen Polyacrylat-
harzen und Polyisocyanaten zu Beschichtungen ausgehärtet
werden können, die neben hervorragender Filmoptik und
Chemikalienfestigkeit ein so hohes Elastizitätsniveau
20 aufweisen, das ihren Einsatz z.B. u.a. im Automobilsektor
an Teilen ermöglicht, die einer hohen Stoß- und Biege-
beanspruchung ausgesetzt sind.

25 Es ist bekannt, mit Hilfe von Lackierungen die Eigenschaf-
ten von Kunststoffen so zu verbessern, daß sie für ein
spezielles Einsatzgebiet verwendet werden können. Will man
Kunststoffteile z.B. im Automobilbereich an Stellen ein-
setzen, die der Bewitterung, der Stoßbeanspruchung und der
Belastung durch Umwelteinflüsse besonders ausgesetzt sind,
30 wie es z. B. im Bereich der unteren Seitenteile
(Schweller), der Vorder- und Hinterteile der Fall ist, so
müssen diese Teile mit Überzügen versehen werden, die eine
Summe von Anforderungen erfüllen müssen. Erwähnt seien
hier auch z.B. zu beschichtende Haushaltsgeräte wie Wasch-
35 maschinen, Spülmaschinen etc.

Le A 23 915-Ausland

- 5 Infolge der hohen mechanischen Beanspruchung, die z.B. den Überzügen im Automobilsektor insbesondere im sogenannten Bumper-Bereich zugemutet werden, müssen neben extrem hoher Flexibilität auch ausreichende Oberflächenhärten erreicht werden.
- 10 Die dem Straßenschmutz besonders ausgesetzten Kunststoffoberflächen (Schweller) müssen hingegen durch Überzüge geschützt werden, die neben den mechanischen Anforderungen (Steinschlagfestigkeit) eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Salz, Teer- und Ölflecken aufweisen. Allen Überzügen
- 15 gemeinsam obliegt die Aufgabe, eine gute Filmoptik zu erzielen, die neben hohen Glanzgraden auch die Konservierung dieser optischen Eigenschaften über einen Zeitraum von vielen Jahren trotz Bewitterungseinflüssen gewährleistet.
- 20 Zur Beschichtung von Kunststoffen werden eine Vielzahl von Bindemittelsystemen verwendet. So werden in der DE-OS 23 64 736 zur Beschichtung von Kautschukerzeugnissen Lacke beschrieben, die aus einem Acryllack auf Basis von Styrol, Alkyl(meth)-acrylsäureestern und Hydroxyalkyl(meth)acryl-
- 25 säureestern aufgebaut sind und durch Kombination mit alkylierten Melamin-Formaldehydharzen bzw. Polyisocyanaten ausgehärtet werden. Die entstandenen hochflexiblen Überzüge werden allerdings mit einer Reihe von Nachteilen er-
- 30 kauft. Die die mechanischen Eigenschaften bewirkende Grundeigenschaft, die Haftung des Überzuges auf der Kunststoffoberfläche, wird dadurch erreicht, daß die Kautschukoberfläche vor Beschichtung oberflächenaktiviert und hernach mit zwei Acrylharzlacken grundiert worden
- 35 ist.

5 Eine zusätzliche Beschränkung ist durch die Auswahl des
Substrates gegeben. Die Überzüge zeigen ihre besonderen
Eigenschaften nur auf vorbehandelten Kautschukoberflächen
wie einem Ethylen-Propylen-Copolymerisatkautschuk, einem
Styrol-Butadien-Copolymerisatkautschuk, einem Polybuta-
10 dienkautschuk, einem Polyisoprenkautschuk oder einem Bu-
tylkautschuk.

In der DE-OS 27 56 708 werden Folien auf Polyacrylatbasis
beschrieben, die in der Lage sind, mit einem reaktiven
Lacksystem auf Polyol/Polyisocyanatbasis ohne Haftungs-
15 probleme und ohne weitere Vorbehandlung beschichtet werden
zu können. Die Beseitigung der Haftungsschwierigkeiten
wird dadurch erzielt, daß den Copolymerisaten Monomere mit
funktionellen Endgruppen in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zu-
gesetzt werden, die einen Verbund mit dem reaktiven Lack-
20 system auf Isocyanatbasis eingehen können. Dieses Verfah-
ren hat trotz des Wegfalls einer besonderen Vorbehandlung
der Substratoberfläche den Nachteil, daß es nur für den
Spezialfall des Folienmaterials auf (Meth)Acrylatcopolym-
mere anwendbar ist und Substratoberflächen auf anderer
25 Polymerbasis in dieser Weise nicht beschichtet werden
können.

Es wurde nun gefunden, daß Bindemittelkombinationen aus
OH-funktionellen Copolymerisatharzen bestimmter Zusammen-
30 setzung und Polyisocyanaten nach Aushärtung auf nicht
weiter vorbehandelten Oberflächen, vorzugsweise Kunst-
stoffoberflächen, gut haftende Filme ergeben, deren
Eigenschaftsprofil wie Elastizität, Härte, Chemi-

35

kalienfestigkeit und Wetterbeständigkeit den Einsatz z.B.
5 in der Automobilbau-Gemischbauweise gestatten, ebenso bei
Fenstern, Haushaltsgeräten etc.

Gegenstand der Erfindung sind Bindemittelkombinationen aus

- 10 A) 99 - 10 Gew.-Tln., vorzugsweise 90 - 30 Gew.-Tln.
OH-funktioneller Copolymerisatharze, welche pro Mo-
lekül mindestens zwei funktionelle OH-Gruppen enthal-
ten, hergestellt durch Copolymerisation aus
- 15 a) 0 - 26,5 Gew.-Tln. mindestens eines ungesättigten
aromatischen Monomeren wie Styrol, Vinylto-
luol und/oder Methacrylsäureester mit ali-
phatischen Kohlenwasserstoffresten der
Kettenlänge C₁ bis C₆, vorzugsweise Methyl-
20 methacrylat,
- b) 40 - 65 Gew.-Tln. mindestens eines aliphatischen
Acrylsäureesters mit 1 - 12 C-Atomen in der
Alkoholkomponente, vorzugsweise Butylacry-
25 lat,
- c) 25 - 40 Gew.-Tln. mindestens eines Hydroxyalkyl-
esters der Acrylsäure mit 2 - 8 C-Atomen
im Hydroxyalkylrest,
30
- d) 0 - 50 Gew.-Tln. mindestens eines Acryl- bzw.
Methacrylsäureglycidylesters bzw. deren
Umsetzungsprodukten mit aliphatischen
und/oder aromatischen Monocarbonsäuren und
35 Aminoverbindungen,

- 5 e) 0 - 40 Gew.-Tln. eines Acrylsäure- bzw. Methacryl-
säureamides mit 1 - 20 C-Atomen im Amido-
rest, wobei besonders alkoxylierte Hydroxy-
methylacryl- (oder -methacryl-)säureamide
10 zu nennen sind, welche auch in situ erzeugt
werden können,
- f) 0 - 60 Gew.-Tle. Acrylnitril,
- 15 g) 0,05 - 5 Gew.-Tle. mindestens einer α , β -monoolefi-
nisch ungesättigten Mono- oder Dicarbon-
säure mit 3 - 7 C-Atomen und/oder mindestens
eines Maleinsäurehalbesters bzw. Fumarsäu-
rehalbesters mit 2 - 14 C-Atomen im Alko-
20 holrest, vorzugsweise Acrylsäure und
- B) 1 - 90 Gew.-Tle., vorzugsweise 5 - 45 Gew.-Tle. eines
polyfunktionellen Isocyanates, vorzugsweise oligomere
Isocyanate mit Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder
Isocyanuratstruktur,
25
- wobei jeweils die Summe der Gew.-Tle. der Komponenten A)
und B) und die Summe der Gew.-Tle. der Komponenten a) bis
g) 100 beträgt.

30 Die Herstellung der Polyacrylatharze A kann durch Copoly-
merisation der Bestandteile a - g nach üblichen Verfahren
erfolgen, wobei der radikalischen Polymerisation in Masse
bzw. in Lösung der Vorzug gegeben wird. Dabei werden bei

35

5 Temperaturen von 70 - 160°C, vorzugsweise 100 - 160°C, in Gegenwart von Radikalbildnern und gegebenenfalls Reglern monomere Bausteine copolymerisiert.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen für die Polyacrylatharze A bestehen aus

- 10 a) 0 - 26,5 Gew.-Tle. Styrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat oder deren Mischungen,
- 15 b) 45 - 63 Gew.-Tle. Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen,
- 20 c) 25 - 39 Gew.-Tle. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder deren Mischungen,
- 25 d) 0 - 30 Gew.-Tle. Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder deren Mischungen, gegebenenfalls nach Umsetzung mit gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen und/oder aromatischen Monocarbonsäuren, wobei die Umsetzung vor, vorzugsweise nach der Copolymerisation, bei Temperaturen von 80 - 160°C unter Verwendung üblicher Katalysatoren durchgeführt wird,
- 30 e) 0 - 30 Gew.-Tle. Methoxymethylacrylsäureamid bzw. Methoxymethylmethacrylsäureamid oder Mischungen derselben, wobei die alkoxylierten
- 31

5 Monomeren gegebenenfalls copolymerisiert
werden können, oder nach Copolymerisation
von Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureamid
oder Mischungen derselben die Herstellung
der alkoxylierten Verbindungen gegebenen-
falls durch Umsetzung mit Formaldehyd in
10 Gegenwart von Methanol vorgenommen werden
kann,

- f) 0 - 45 Gew.-Tle. Acrylnitril,
- 15 g) 0,5 - 4 Gew.-Tle. Acrylsäure, Methacrylsäure oder
Maleinsäurehalbester mit 4 - 8 C-Atomen in
der Alkoholkomponente oder deren Mischungen.

20 Die Monomeren a - g werden im wesentlichen in den gleichen
Verhältnissen, wie sie zur Polymerisation eingesetzt wer-
den, in das Copolymerisat eingebaut. Die einpolymeri-
sierten Einheiten können im wesentlichen statistisch
verteilt sein.

25 Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Aromaten wie Ben-
zol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie Ethylacetat,
Butylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Ether
wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykol-
ether, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, halogenhaltige
30 Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder Trichlormonofluor-
ethan in Betracht.

Die Herstellung der Polyacrylatharze kann entweder konti-
nuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vor-
35

5 zugsweise wird man in einem Polymerisationsreaktor gleich-
mäßig und kontinuierlich die Monomermischung und den Ini-
tiator eindosieren und gleichzeitig die entsprechende
Menge Polymerisat kontinuierlich abführen.

10 Vorzugsweise können so chemisch einheitliche Copolymere
hergestellt werden. Chemisch nahezu einheitliche Copoly-
merisate können auch hergestellt werden, wenn man die Re-
aktionsmischung mit konstanter Geschwindigkeit in einen
Rührkessel einlaufen läßt, ohne das Polymerisat abzufüh-
ren.

15 Geeignete Initiatoren zur Herstellung der Polyacrylatharze
sind solche Verbindungen, deren Halbwertszeiten des Radi-
kalzerfalls bei 70 - 160°C von 0,01 bis 400 Minuten lie-
gen.

20 Im allgemeinen erfolgt die Copolymerisationsreaktion im
Temperaturbereich von 70 bis 160°C, vorzugsweise von 100
bis 160°C, unter einem Druck von 10^3 bis $2 \cdot 10^4$ mbar. Die
Initiatoren werden in Mengen von 0,05 bis 15 Gew.-%,
25 bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, eingesetzt. Im
allgemeinen wird die Polymerisation bis zu einem Umsatz
von 98 % der eingesetzten Monomeren gebracht, kann aber
auch vorher abgebrochen werden.

30 Geeignete Initiatoren zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens sind solche Verbindungen, die thermisch
in Radikale zerfallen, z. B. aliphatische Azoverbindungen
wie Azoisobuttersäurenitril, Azo-bis-2-methylvalero-

35

5 nitril, 1,1'-Azo-bis-1-cyclohexannitril und 2,2'-Azo-
bis-isobuttersäurealkylester; symmetrische Diacylperoxide
wie z. B. mit Acetyl-, Propionyl- oder Butyrylperoxid,
Brom-, Nitro-, Methyl- oder Methoxyl-Gruppen substituierte
Benzoylperoxide sowie Lauroylperoxid; symmetrische Peroxy-
10 dicarbonate wie z. B. Diethyl-, Diisopropyl-, Dicyclo-
hexyl- sowie Dibenzoylperoxidcarbonat; tert.-Butylper-
octoat oder tert.-Butylphenylperacetat sowie Peroxycarba-
mate wie tert.-Butyl-N-(phenylperoxy)-carbamate oder
tert.-Butyl-N-(2-, 3- oder 4-chlor-phenylperoxy)-carbamate.
Weiterhin geeignet sind z. B. tert.-Butylhydroperoxid, Di-
15 tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid oder Di-cumylper-
oxid.

Zur Regelung des Molekulargewichtes des Acrylatharzes
können übliche Regler eingesetzt werden, z. B. n-Dodecyl-
20 mercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Di(methylen-tri-
methylolpropan)xanthogendisulfid und Thioglykol. Bevorzugt
ist Thioglykol. Die Regler werden in Mengen von 0,1 bis
10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, zugegeben.

25 Die Monomeren werden im allgemeinen in den gleichen
Verhältnissen wie zur Polymerisation eingesetzt, in das
Copolymerisat eingebaut, wobei die einpolymerisierten
Einheiten im allgemeinen statistisch verteilt sind. Die
Carboxylgruppen enthaltenden Acrylatpolymerisate besitzen
30 mittlere Molgewichte M_{GPC} von etwa 1000 bis 60.000,
vorzugsweise 2000 bis 50.000, und ihre Lösungen in Xylol
und/oder Butylacetat besitzen bei 20°C eine Viskosität von
ca. 10 bis 100.000 mPa.s. Dies kann von der Konzentration

35

5 und zugesetzter Reglermenge abhängig sein. Ferner besitzen die Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylatpolymerisate molekulare Uneinheitlichkeiten U von 0,5 - 10, vorzugsweise 0,5 - 5.

10 Die molekulare Uneinheitlichkeit U (= Heterogenitätsfaktor U) kann durch die Gleichung definiert werden:

$$U = (M_w/M_n) - 1$$

15 wobei

M_w = Gewichtsmittel und
 M_n = Zahlenmittel des Molekulargewichtes sind.

20 Die mittleren Molekulargewichte und die molekularen Uneinheitlichkeiten der Copolymerisatharze wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) an Styragelen mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel bestimmt. Dabei werden nach Erstellung einer universellen Eichbeziehung (nach Z. Grubisic, P. Rempp und H. Benoit, J. Polymer Sci. Part B. Polymer Letters 5 (1967) 745) aus der Verteilung der Chromatogramme die Molekulargewichtsmittelwerte M_w und M_n bestimmt.

30 Es ist bekannt, daß Produkte mit gleichem mittlerem Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n), aber verschiedener molekularer Uneinheitlichkeit unterschiedliche Lösungsviskositäten besitzen. Das Produkt mit der größeren Uneinheitlichkeit besitzt immer eine größere Lösungsviskosität, da

35

5 hochmolekulare Anteile einen wesentlich größeren Beitrag zur Viskosität liefern als die gleiche Menge niedermolekularer Anteile. Eine breite Molekulargewichtsverteilung bedeutet außerdem, daß die Anzahl der Reaktivgruppen pro Molekül und damit die Reaktivität der einzelnen Ketten große Unterschiede aufweist.

10

Die Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren der Gruppe A.g. können vor, während oder nach der Polymerisation mit Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycid und mit Glycidylestern von Monocarbonsäuren mit 8 - 20 C-Atomen, 15 vorzugsweise 10 - 16 C-Atomen umgesetzt werden.

Die Glycidylverbindungen der Gruppe A.d. erlauben über die chemisch reaktive Epoxidgruppierung die Vernetzung mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen und dienen der Modifizierung des Polyacrylatharzes durch die Addition von 20 Fettsäuren, wobei im Falle von ungesättigten Fettsäuren lufttrocknende Polyacrylatharze zugänglich sind.

Die Copolymerisate können im Anschluß an ihre Herstellung 25 nach einer evtl. vorgenommenen Modifizierung bei Temperaturen von 100 - 200°C von flüchtigen Bestandteilen befreit werden. Dies kann z. B. entweder unter Normaldruck in Schlangenrohrverdampfern durch Einblasen eines Inertgases, wie Stickstoff oder Wasserstoff, in Mengen von 0,1 bis 1 30 m³ auf 1 kg Harzschmelze oder im Vakuum in Ausdampfapparaturen, wie Fallfilmverdampfern, Dünnschichtverdampfern, Schneckenverdampfern, Entspannungsverdampfern oder Sprühverdampfern erfolgen.

35

Wird die Lösung polymerisiert, so können inerte Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, Propanol, Isopropanol, n- oder Iso-butanol, Methylethylketon, Toluol, Xylol, Essigsäure-butylester oder Butylglykol verwendet werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisatharze kann auch nach dem bekannten Prinzip der Emulsionspolymerisation erfolgen. Prinzipiell ist es auch möglich, die Polymerisationsreaktion in Gegenwart sogenannter Reaktivverdünner durchzuführen. Hierbei handelt es sich vor allem um mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 6000, vorzugsweise 62 bis 400, die nach Beendigung der Polymerisationsreaktion im Gemisch mit den Polymerisatharzen vorliegen. Diese flüssigen Gemische können dann unmittelbar als Bindemittelkomponente, beispielsweise in Zweikomponenten-Polyurethanlacken Verwendung finden. Geeignete Reaktivverdünner sind beispielsweise niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,6-Dihydroxyhexan, Trimethylolpropan, Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tripropylenglykol oder höhermolekulare Polyole der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art, d. h. Polyesterpolyole auf Basis der genannten einfachen Alkohole und der üblichen, mehrwertigen Carbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Hexahydrophthalsäure oder schließlich höhermolekulare Polyetherpolyole wie sie durch Alkoxylierung der genannten einfachen, Ethergruppen-freien Polyole unter Verwendung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in an sich bekannter Weise zugänglich sind.

Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polymerisatharze im Anschluß an ihre Herstellung beispielsweise durch Umsetzung mit Epoxiden wie z. B. Glycid oder Glycidestern, mit Carbonsäureanhydriden wie Phthalsäureanhydrid, mit Carbonsäuren wie Benzoesäure, Ethylhexansäure, Fettsäuren oder Ölsäuren zu modifizieren, um hierdurch gewisse Eigenschaften der Polyole wie z. B. die Pigmentverträglichkeit oder der letztlich erhaltenen Überzüge wie z. B. deren Haftung und Alkalibeständigkeit zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Polymerisatharze stellen wertvolle Bindemittelkomponenten für Zweikomponenten-Lacke dar. Unter "Zweikomponenten-Lacken" sind in diesem Zusammenhang sowohl "Eintopf-Systeme" als auch "Zweitopf-Systeme" zu verstehen. Der Umstand, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Polymerisatharzen um Bindemittelkomponenten für Zweikomponenten-Lacke handelt, besagt, daß in den Lacken neben den erfindungsgemäßen Polymerisatharzen (und gegebenenfalls weiteren Polyhydroxylverbindungen) eine Härterkomponente vorliegt. Falls es sich bei diesem Härter beispielsweise um ein Polyisocyanat mit freien Isocyanatgruppen handelt, können die gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel erst kurz vor ihrer Verarbeitung durch Abmischen der Komponenten hergestellt werden. In einem solchen Fall würde es sich um ein "Zweitopf-System" handeln. Falls es sich jedoch bei dem Härter um eine Verbindung handelt, die mit den erfindungsgemäßen Polymerisatharzen erst bei erhöhter Temperatur reagiert, beispielsweise um Polyisocyanate mit blockierten Isocyanatgruppen, kann der Härter auch

35

5 bereits bei Raumtemperatur mit dem Polymerisatharz zu
einem bei Raumtemperatur lagerfähigen "Eintopf-System"
vereinigt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen
Polymerisatharze können diese in Abmischung mit bis zu
10 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf Ge-
samtgemisch, an anderen Verbindungen mit aktiven Wasser-
stoffatomen zum Einsatz gelangen.

Hierbei handelt es sich beispielsweise um die bereits oben
15 beispielhaft genannten "Reaktivverdünner", d. h. um Poly-
hydroxylverbindungen, die bereits bei der Herstellung der
Polymerisatharze mitverwendet wurden oder aber auch nach-
träglich mit den Polymerisatharzen abgemischt werden,
maximal bis zu einer Menge von bis zu 35 OH-Äquivalent-%
20 in den Gemischen. Neben den oben bereits beispielhaft ge-
nannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen kommen
als Abmischkomponente beispielsweise auch ölmodifizierte
Alkydharze oder urethanmodifizierte Polyesterpolyole in
Betracht. Geeignete, Hydroxylgruppen aufweisende Abmisch-
25 komponenten für die erfindungsgemäßen Polymerisatharze,
insbesondere solche auf Polyester-Basis, sind beispiels-
weise in den einschlägigen Standardwerken wie

30

35

- 5 1. Temple C. Pattan, Alkyd Resin Technology, Inter-
science Publishers John Wiley & Sons, New York,
London 1962;
- 10 2. Dr. Johannes Scheiber, Chemie und Technologie der
künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesell-
schaft mbH, Stuttgart, 1943;
3. Hans Wagner und Hans-Friedrich Sarx, Lackkunstharze,
4. Auflage, Karl Hanser Verlag, München 1959;
- 15 4. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
Band 14, Seiten 80 bis 106 (1963)

beschrieben.

20 Im Falle der bereits erwähnten Herstellung der erfindungs-
gemäßen Polymerisatharze in Gegenwart von Polyesterpolyo-
len als Reaktionsmedium ist es bei Verwendung von schwa-
chen Lösungsmitteln bei der Herstellung der Polymerisat-
25 harze als zusätzliches Reaktionsmedium wie z. B. Testben-
zin und/oder aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln,
die für das Polyesterpolyol ein Löser, für das Polyhydro-
xylpolyacrylat jedoch ein Nichtlöser darstellen, möglich,
das Polyhydroxylpolyacrylat in Form einer Dispersion von
30 Polymermikroteilchen zu erhalten, die im Polyesterpolyol
bzw. seiner Lösung stabil dispergiert sind. Die Verwendung
derartiger Dispersionen ist beim erfindungsgemäßen Ver-
fahren insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Aushärtung
der Lacke unter Hitzeeinwirkung erfolgt. In einem solchen

35

5 Fall schmelzen die dispergierten Polyhydroxylpolyacrylat-
Teilchen vor ihrer Vernetzung unter gleichzeitiger homo-
gener Verteilung im Lackfilm, so daß auch in diesem Fall
klare Lackschichten erhalten werden können.

10 Als Reaktionskomponente B für die erfindungsgemäß herge-
stellten hydroxylhaltigen Acrylatharze zur Herstellung von
Lackbindemitteln für Überzüge und Beschichtungen kommen
marktübliche Lack-Polyisocyanate in Frage, deren Herstel-
lung beispielsweise in den folgenden Patentschriften be-
handelt wird:

15 US-PS 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127,
3 976 622, 3 183 112, 3 394 111, 3 645 979, 3 919 218,
GB-PS 1 060 430, 1 234 972, 1 506 3703 und 1 458 564.
Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Lackpolyisocyana-
te, die Biuretgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen
20 oder Isocyanuratgruppen aufweisen.

Die Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate stellen vor-
zugsweise Umsetzungsprodukte aus Alkylendiisocyanaten mit
4 bis 6 C-Atomen in der Alkylengruppe und Wasser dar.

25

Die Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanate sind vor-
zugsweise aus aliphatischen Tri- und Tetraolen wie z. B.
Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und aromati-
schen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten wie 2,4
30 und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4'- und/oder 4,4'-
Diisocyanatodicyclohexylmethan, Isophorondiisocyanat usw.
aufgebaut, wobei im wesentlichen 1 Hydroxylgruppe des
Polyols mit 1 Mol Diisocyanat reagiert hat.

35

5 Die Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate stellen
Cyclotrimerisationsprodukte der vorgenannten aliphatischen
und aromatischen Diisocyanate dar, insbesondere aus To-
luylendiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat.

10 Grundsätzlich ist es auch möglich, die Isocyanatkomponente
in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen wie z. B.
Phenolen, Oximen wie Cyclohexanonoxim, ϵ -Caprolactam, Ma-
lonsäurediethylester oder Acetessigsäureethylester blockier-
ter Form einzusetzen, so daß hitzevernetzbar Einbrenn-
lacke resultieren.

15 Die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylate und Polyiso-
cyanate werden in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt,
daß auf 1 Hydroxylgruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,7 bis
1,3 Isocyanatgruppen entfallen.

20 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können weiterhin als
Vernetzungsmittel verwendet werden:

beispielsweise mit Hydroxylgruppen im Sinne einer Konden-
sationsreaktion befähigte Aminoplastharze, z. B. entspre-
25 chende Melamin-Derivate wie Hexamethoxymethylmelamin oder
andere Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wie sie
beispielsweise in FR-PS 943 411 oder von D.H. Salomon in
"The Chemistry of Organic Filmformers", Seiten 235-240,
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974, beschrieben
30 sind.

35

5 Ferner können übliche Vernetzungsmittel, die aus der
Lacktechnologie bekannt sind, verwendet werden, z. B. mit
alkoholischen Hydroxylgruppen im Sinne einer Additions-
oder Kondensationsreaktion befähigte Epoxidgruppen auf-
weisende Verbindung, Phenolplastharze, Resolharze, Harn-
stoffharze oder Guanidinharze. Beliebige Gemische der bei-
10 spielhaft genannten Vernetzer können ebenfalls eingesetzt
werden.

Die Vernetzungsmittel kommen bei der erfindungsgemäßen
Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisatharze bzw.
15 ihrer Abmischungen mit weiteren Verbindungen mit alkoho-
lischen Hydroxylgruppen im allgemeinen in solchen Mengen
zum Einsatz, daß für jede alkoholische Hydroxylgruppe
0,8 bis 2,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,5 Reaktivgruppen des
Vernetzungsmittels zur Verfügung stehen.

20 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können selbstver-
ständlich die üblichen, aus der Lacktechnologie bekannten
Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet werden.

25 Zu den Hilfsmitteln gehören Lösungsmittel wie z. B. Metha-
nol, Ethanol, Isopropanol, Essigsäureethylester, Essig-
säurebutylester, Ethylglykolacetat, Ethylenglykolmonoethyl-
ether, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon,
Toluol, Xylol, Testbenzin oder Gemische derartiger Lö-
30 sungsmittel. Im Falle des Vorliegens von freien Isocyanat-
gruppen wird man vorzugsweise auf die Verwendung von Lö-
sungsmitteln mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähi-

35

gen Gruppen verzichten, es sei denn, diese werden nicht
5 als inertes Lösungsmittel, sondern als "Reaktivverdünner"
mitverwendet.

Weitere Hilfs- und Zusatzmittel sind z.B. Pigmente,
viskositätsregulierende Stoffe, Antischaummittel,
10 Katalysatoren für die NCO/OH-Additionsreaktion,
UV-Absorber, Antioxidantien oder sonstige den Polymerabbau
verhindernde Substanzen wie z. B. sterisch gehinderte
Amine usw.

15 Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Beschichtungs-
mittel können je nach Art des eingesetzten Vernetzers
innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 250°C ausge-
härtet werden. Erfindungsgemäß zum Einsatz gelangende Be-
schichtungsmittel, die als Vernetzer Isocyanatgruppen
20 aufweisende Verbindungen aufweisen, können bereits bei
Raumtemperatur ausgehärtet werden. Vorzugsweise erfolgt
die Aushärtung derartiger Systeme von 0 bis 130°C.
Erfindungsgemäß zum Einsatz gelangende Einbrennlacke, die
als Vernetzer beispielsweise Polyisocyanate mit blockier-
25 ten Isocyanatgruppen enthalten, werden im allgemeinen im
Temperaturbereich von 60 bis 250°C ausgehärtet. Hierbei
ist es manchmal vorteilhaft, die Härtung zunächst bei Tem-
peraturen unter 120°C zu beginnen und bei Temperaturen
über 120°C zu vervollständigen.

30 Die unter erfindungsgemäßer Verwendung der erfindungsge-
mäßigen Polymerisatharze als Bindemittelkomponente herge-
stellten Überzugsmittel ergeben nach ihrer Härtung Über-
züge mit hoher Dehnfähigkeit und Witterungs- und
35 Chemikalienbeständigkeit.



Sie sind daher besonders geeignet zur Beschichtung von
5 Gegenständen, die dem Wetter ausgesetzt sind, wie
Metallen, z.B. der Metallaußenhaut von Kraftfahr-
zeugen, Dachrinnen, Geländern, Fahrrädern,
Haushaltsgeräten usw.

10 Wegen der hohen Dehnfähigkeit und der guten Haftungseigen-
schaften sowie guter Kratzbeständigkeit eignen sie sich
auch hervorragend zur Beschichtung von Kunststoffteilen
wie z. B. Autokarosserieteilen aus Kunststoff (z. B. Stoß-
fängerverkleidung, Kotflügel, Motorhauben, Heckklappen,
15 Spoiler), Fensterrahmen und Haushaltsgeräten usw.

Wegen der guten Eigenschaften auf Kunststoffuntergründen
einerseits und Metalloberflächen andererseits sind die
erfindungsgemäßen Bindemittel vorzüglich geeignet zur
20 gemeinsamen Beschichtung von Kunststoff und Metall nicht
nur bei Kraftfahrzeugen in Gemischbauweise bei
Temperaturen von 60 - 130°C, vorzugsweise 80 - 100°C.

Selbstverständlich können auch andere Substrate, wie
25 z. B. Holz und mineralische Untergründe mit den erfin-
dungsgemäßen Bindemitteln beschichtet werden.

Die Applikation der Lacke erfolgt nach den üblichen Me-
thoden der Lacktechnologie, beispielsweise durch Spritzen,
30 Gießen, Tauchen oder Walzen. Die Lacke werden im allgemei-
nen in solchen Mengen aufgetragen, daß Trockenfilmstärken
der Lacke zwischen 0,005 und 0,10 mm resultieren.

35

5 Bei den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprocente, alle Angaben in "Teilen" beziehen sich auf Gewichtsteile.

10

15

20

25

30

35

Le A 23 915

111111
111111
111111

0210429

Beispiel 1

5

In einem mit Rückflußkühler, Heiz-, Kühl- und Dosiervorrichtungen versehenen Reaktor werden 2250 Teile Butylacetat und 1500 Teile Xylol vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Im Verlauf von 4 Stunden wird unter Stickstoffatmosphäre bei dieser Temperatur eine Mischung aus 5988 Teilen Butylacrylat, 95 Teilen Acrylsäure und 3817 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat zudosiert.

10

Gleichzeitig erfolgt unter getrennter Dosierung die Zugabe von 600 Teilen tert.-Butylperoctoat und 750 Teilen Xylol, welche innerhalb von 5 Stunden gemeinsam zugegeben werden.

15

Anschließend wird 3 Stunden bei 135°C nachgerührt, auf Rückflußtemperatur erwärmt und das Reaktionsgut ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abdrücken über einen Filter resultiert ein Copolymerisatharz mit einer Viskosität von 932 mPasec. (20°C), einen Feststoffgehalt von 69,6 Gew.-%, einer Säurezahl von 7 mg KOH/g Substanz, einer Farbzahl von 90 APHA und einer Hydroxyzahl von 121 mg KOH/g Substanz.

20

25

Beispiel 2

In einem mit Rückflußkühler, Heiz-, Kühl- und Dosiervorrichtungen versehenen Reaktor werden 4500 Teile Xylol vorgelegt und auf 115°C erwärmt. Im Verlauf von 4 Stunden wird unter Stickstoffatmosphäre bei dieser Temperatur eine

30

35

5 Mischung aus 1852 Teilen Styrol, 5055 Teilen Butylacrylat,
2451 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und 92 Teilen Acrylsäure
zudosiert.

10 Gleichzeitig erfolgt unter getrennter Dosierung die Zugabe
von 375 Teilen tert.-Butylperoctoat und 675 Teilen Xylol,
welche innerhalb von 5 Stunden gemeinsam zugegeben werden.

Anschließend wird 3 Stunden bei 115°C nachgerührt, auf
Rückflußtemperatur erwärmt und das Reaktionsgut ca.
1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Ab-
15 drücken über einen Filter resultiert ein Copolymerisatharz
mit einer Viskosität von 2265 mPasec (20°C), einer
Säurezahl von 7 mg KOH/g Substanz, einem Feststoffgehalt
von 65,0 Gew.-%, einer Hydroxylzahl von 75 mg KOH/g
Substanz und einer Farbzahl von 10 APHA.

20 Der Festgehalt wurde für alle hier beschriebenen Copoly-
merisatharze bestimmt, indem ca. 0,2 g Harzlösung auf
einem Metalldeckelchen von 7,5 cm Durchmesser in einer
Schichtdicke von ca. 5 - 10 µm 1 Stunde im Umlufttrocken-
25 schrank auf 125°C erhitzt wurde.

30

35

Prüfergebnisse eines Weißlackes:

5	<u>Beispiel 1 Beispiel 2</u>		
	(60 % TiO ₂ /35 % BM/ NCO: OH 1,2/0,2 % Zinkoctoat)		
	Standzeit bei Raumtemperatur	ca. 20 h	ca. 5 h
	Trocknung (drying time rec.)	ca. 4,5 h	ca. 3 h
10	Glanz (60° Gardner)	92	90
	Pendelhärte (n. 14 d)	92	112
	Anlösbarkeit*		
	(1 Min. Einwirkung) Toluol	1	0 - 1
	EGA	1	0 - 1
15	EA	1 - 2	1
	Aceton	1	0 - 1
	Teerbeständigkeit*		
	Einwirkung 1 h	0	0
	DB-Teerlsg. 3 h	0	0
20	24 h	1	1
	Dehnung (auf Bayflex 91)	44 %	44 %

- 25 * 0 = bestmöglicher Wert
 4 = ungünstigster Wert
 BM = Bindemittel
 EGA = Ethylglycolacetat
 EA = Ethylacetat
 DB-Teerlsg.® = (Daimler-Benz)
 Bayflex 91® = (Bayer AG)
 APHA = Maßeinheit der Farbzahl nach Hazen

35

Patentansprüche

5

1) Bindemittelkombinationen aus

- 10 A) 99 - 10 Gew.-Tln., vorzugsweise 90 - 30 Gew.-Tln. OH-funktionaler Copolymerisatharze, welche pro Molekül mindestens zwei funktionelle OH-Gruppen enthalten, hergestellt durch Copolymerisation aus
- 15 a) 0 - 26,5 Gew.-Tln. mindestens eines ungesättigten aromatischen Monomeren wie Styrol, Vinyltoluol und/oder Methacrylsäureester mit aliphatischen Kohlenwasserstoffresten der Kettenlänge C₁ bis C₆,
- 20 b) 40 - 65 Gew.-Tln. mindestens eines aliphatischen Acrylsäureesters mit 1 - 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente,
- 25 c) 25 - 40 Gew.-Tln. mindestens eines Hydroxyalkylesters der Acrylsäure mit 2 - 8 C-Atomen im Hydroxyalkylrest,
- 30 d) 0 - 50 Gew.-Tln. mindestens eines Acryl- bzw. Methacrylsäureglycidylesters bzw. deren Umsetzungsprodukten mit aliphatischen und/oder aromatischen Monocarbonsäuren und Aminoverbindungen,

35

- e) 0 - 40 Gew.-Tln. eines Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureamides mit 1 - 20 C-Atomen im Amidorest,
- f) 0 - 60 Gew.-Tle. Acrylnitril,
- g) 0,05 - 5 Gew.-Tle. mindestens einer α , β -mono-olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 - 7 C-Atomen und/oder mindestens eines Maleinsäurehalbesters bzw. Fumarsäurehalbesters mit 2 - 14 C-Atomen im Alkoholrest und

B) 1 - 90 Gew.-Tle., eines polyfunktionellen Isocyanates,

wobei jeweils die Summe der Gew.-Tle. der Komponenten A) und B) und die Summe der Gew.-Tle. der Komponenten a) bis g) 100 beträgt.

2) Bindemittelkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz A besteht aus

- a) 0 - 26,5 Gew.-Tle. Styrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat oder deren Mischungen,
- b) 45 - 63 Gew.-Tle. Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen,

- 5 c) 25 - 39 Gew.-Tle. 2-Hydroxyethylacrylat,
2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxy-
butylacrylat oder deren Mischungen,
- 10 d) 0 - 30 Gew.-Tle. Glycidylacrylat, Glyci-
dylmethacrylat oder deren Mischungen,
gegebenenfalls nach Umsetzung mit
gesättigten und/oder ungesättigten
aliphatischen und/oder aromatischen
15 Monocarbonsäuren, wobei die Umsetzung
vor, oder nach der Copolymerisation,
bei Temperaturen von 80- 160°C unter
Verwendung üblicher Katalysatoren
durchgeführt wird,
- 20 e) 0 - 30 Gew.-Tle. Methoxymethylacrylsäureamid
bzw. Methoxymethylmethacrylsäureamid
oder Mischungen derselben, wobei die
alkoxylierten Monomeren gegebenenfalls
copolymerisiert werden können, oder
25 nach Copolymerisation von Acrylsäure-
bzw. Methacrylsäureamid oder Mi-
schungen derselben die Herstellung der
alkoxylierten Verbindungen gegeben-
falls durch Umsetzung mit Formaldehyd
in Gegenwart von Methanol vorgenommen
30 werden kann,

35

5 f) 0 - 45 Gew.-Tle. Acrylnitril,

g) 0,5 - 4 Gew.-Tle. Acrylsäure, Methacrylsäure
oder Maleinsäurehalbester mit 4 - 8
10 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder
deren Mischungen.

3. Verwendung von Bindemittelkombinationen nach Anspruch
1 zur Beschichtung von Oberflächen.

15 4. Verwendung von Bindemittelkombinationen nach Anspruch
1 zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen.

5. Kraftfahrzeugteile, beschichtet mit Bindemittel-
20 kombinationen nach Anspruch 1.

25

30

35